

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-009394

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
//(C08L101/00  
C08L 63:02 )

(21)Application number : 03-297207

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 13.11.1991

(72)Inventor : TAKAHASHI KATSUJI  
SATO YUJI

(30)Priority

Priority number : 03 67173 Priority date : 29.03.1991 Priority country : JP

(54) FLAME-RETARDANT SYNTHETIC RESIN COMPOSITION AND FLAME RETARDER THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title composition excellent in the thermal stability in its molding processing and good in light resistance.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a synthetic resin (e.g. epoxy resin, polyethylene, polystyrene) with (B) as flame retarder, 5-40 pts.wt. of a compound having 3-halogenated 2-hydroxypropyl group, selected from B1: compound prepared by adding a hydrogen halide to the epoxy resin of a halogenated epoxy resin, B2: compound prepared by adding an epihalohydrin to a halogenated bisphenol, and B3: compound prepared by reaction among an epihalohydrin, halogenated bisphenol and halogenated epoxy resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE LEFT BLANK**

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The fire-resistant synthetic-resin constituent characterized by containing synthetic resin and the compound which has a (B)3-halogenation-2-hydroxypropyl radical.

[Claim 2] The fire-resistant synthetic-resin constituent according to claim 1 chosen from the group which a compound (B) becomes from the compound (b3) which the compound (b1) which adds hydrogen halide to the epoxy group of a halogenation epoxy resin, and is obtained, the compound (b2) which adds epihalohydrin to a halogenation bisphenol and is obtained, and epihalohydrin, a halogenation bisphenol and a halogenation epoxy resin are made to react, and is obtained.

[Claim 3] The fire-resistant synthetic-resin constituent according to claim 1 whose compound (B) is the compound (b2) which adds epihalohydrin to a halogenation bisphenol and is obtained, or a compound (b3) which epihalohydrin, a halogenation bisphenol, and a halogenation epoxy resin are made to react, and is obtained.

[Claim 4] The fire-resistant synthetic-resin constituent according to claim 1 whose synthetic resin (A) is thermoplastics.

[Claim 5] The fire-resistant synthetic-resin constituent according to claim 1 whose synthetic resin (A) is styrene resin.

[Claim 6] The fire-resistant synthetic-resin constituent according to claim 2 whose compound (b1) is a compound which makes hydrogen halide come to react to a halogenation epoxy resin at a rate of 1-0.5 halogen atoms in hydrogen halide to one epoxy group of a halogenation epoxy resin.

[Claim 7] The fire-resistant synthetic-resin constituent according to claim 6 chosen from the group to which hydrogen halide changes from a hydrogen chloride and a hydrogen bromide.

[Claim 8] Claim 2 whose compound (b2) is a compound to which epihalohydrin was made to react at a rate of 1.2-0.5 glycidyl groups of this epihalohydrin to one phenolic hydroxyl group of a halogenation bisphenol, or a fire-resistant synthetic-resin constituent given in three.

[Claim 9] The fire-resistant synthetic-resin constituent according to claim 2 or 3 to which a compound (b3) makes the glycidyl group of epihalohydrin this epihalohydrin react at a rate of 1.2-0.5 mols to one end phenolic hydroxyl group of a product after making a halogenation epoxy resin react at a rate of 0.95-0.05 epoxy groups of this resin to one phenolic hydroxyl group of a halogenation bisphenol.

[Claim 10] The fire-resistant synthetic-resin constituent according to claim 8 or 9 whose epihalohydrin is epichlorohydrin or epibromohydrin.

[Claim 11] The flame retarder characterized by consisting of a compound which has a 3-halogenation-2-hydroxypropyl radical.

[Claim 12] The flame retarder according to claim 11 chosen from the group which the

compound which has a 3-halogenation-2-hydroxypropyl radical becomes from the compound which the compound which adds hydrogen halide to the epoxy group of a halogenation epoxy resin, and is obtained, the compound which adds epihalohydrin to a halogenation bisphenol and is obtained, and epihalohydrin, a halogenation bisphenol and a halogenation epoxy resin are made to react, and is obtained.

[Claim 13] The flame retarder according to claim 11 whose compound which has a 3-halogenation-2-hydroxypropyl radical is a compound which the compound, or the epihalohydrin, the halogenation bisphenol and the halogenation epoxy resin which adds epihalohydrin to a halogenation bisphenol and is obtained are made to react, and is obtained.

[Claim 14] The flame retarder of the claim 12 publication which is the compound with which the compound added and obtained made hydrogen halide react to the epoxy group of a halogenation epoxy resin at a rate of 1-0.5 halogen atoms in hydrogen halide to one epoxy group of a halogenation epoxy resin.

[Claim 15] The flame retarder according to claim 14 chosen from the group to which hydrogen halide changes from a hydrogen chloride and a hydrogen bromide.

[Claim 16] The flame retarder according to claim 12 or 13 whose compound which adds epihalohydrin to a halogenation bisphenol and is obtained is a compound to which make epihalohydrin come to react at a rate of 1.2-0.5 mols of glycidyl groups of this epihalohydrin to one phenolic hydroxyl group of a halogenation bisphenol.

[Claim 17] The flame retarder according to claim 12 or 13 to which the compound which epihalohydrin, a halogenation bisphenol, and an epoxy resin are made to react, and is obtained makes epihalohydrin react to one end phenolic hydroxyl group of a product at a rate of 1.2-0.5 mols of glycidyl groups of this epihalohydrin after making a halogenation epoxy resin react at a rate of 0.95-0.05 epoxy groups of this resin to one phenolic hydroxyl group of a halogenation bisphenol.

[Claim 18] The flame retarder according to claim 16 or 17 whose epihalohydrin is epichlorohydrin or epibromohydrin.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About flameproofing of synthetic resin, especially this invention is excellent in the thermal stability at the time of fabrication, and relates to the fire-resistant synthetic-resin constituent and flame retarder which have good lightfastness.

[0002]

[Description of the Prior Art] the flame retarder which consists of a halogenation bisphenol A mold epoxy resin which was excellent in low volatility, non-bleed nature, thermal resistance, etc. about flameproofing of synthetic resin, such as styrene resin and polyester system resin,

conventionally at JP,50-27843,A, and the technique which carries out addition combination of the fire-resistant assistants, such as an antimony trioxide, if needed further -- moreover, the technique which carries out blockade denaturation of the epoxy group of an epoxy resin by halogenation phenols, such as tribromophenol, as a flame retarder was indicated by JP,62-4737,A, respectively.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the halogenation bisphenol A mold epoxy resin given in JP,50-27843,A, the epoxy group of an epoxy resin caused and gelled the polymerization reaction by the heat history in the melting condition at the time of kneading by the extruder, and shaping by the injection molding machine, the flow nature fall at the time of shaping, discoloration, generating of a gelation foreign matter, etc. arose, and it had the technical problem which spoils thermal stability remarkably.

[0004] Moreover, although the flame retarder given in JP,62-4737,A had solved the problem of gelation, it had the fault in which lightfastness is reduced compared with the halogenation bisphenol A mold epoxy resin which is not denaturalized [ which has not blocked the epoxy group ].

[0005] Solution of the technical problem that the fire-resistant synthetic resin which that use gestalt to this lightfastness of is an important property especially for styrene resin, and is excellent in thermal stability and lightfastness is not obtained was important.

[0006] The technical problem which this invention tends to solve is to offer the flame retarder which gives the fire-resistant synthetic-resin constituent which has the outstanding thermal stability and lightfastness at the time of fabrication, and the thermal stability and lightfastness at the time of the fabrication which did not cause gelation and was excellent to a synthetic-resin constituent.

[0007]

[Means for Solving the Problem]

[0008] this invention person etc. came to complete this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. That is, this invention relates to the flame retarder characterized by consisting of a fire-resistant synthetic-resin constituent characterized by containing (A) synthetic resin and the compound which has a (B)3-halogenation-2-hydroxypropyl radical, and a compound which has a 3-halogenation-2-hydroxypropyl radical.

[0009] Although not especially limited into the molecular structure as a compound (B) used by this invention that what is necessary is just what has the 3-halogenation-2-hydroxypropyl radical, in order to heighten fire-resistant effectiveness further, it is desirable to make it exist in [ two or more ] this molecular structure.

[0010] Moreover, as for a compound (B), it is desirable that the halogen atom exists in [ other than the halogen atom contained in a 3-halogenation-2-hydroxypropyl radical ] the molecular structure. It is specifically desirable that it is 40 - 60% on weight criteria as halogen content in a compound (B), and in order to raise fire retardancy remarkably especially, it is desirable that it is 50 - 55%.

[0011] The compound which adds hydrogen halide, for example to the epoxy group of a halogenation epoxy resin, and is obtained as such a compound (B) (b1), Although the compound (b3) which the compound (b2), and the epihalohydrin, the halogenation bisphenol and the halogenation epoxy resin which adds epihalohydrin to a halogenation bisphenol and is obtained are made to react, and is obtained is mentioned A production process can be lessened. The compound (b3) which the compound (b2), and the epihalohydrin, the halogenation bisphenol and the halogenation epoxy resin which adds epihalohydrin to a halogenation bisphenol and is obtained from the point which can improve productivity remarkably are made to react, and is obtained is desirable.

[0012] Although not limited especially as a halogenation epoxy resin which can be used with a compound (b1) and a compound (b3) For example, a halogenation bisphenol mold epoxy resin, a halogenation phenol novolak mold epoxy resin, A halogenation cresol novolak mold epoxy resin, a halogenation resorcinol mold epoxy resin, Although a halogenation hydroquinone mold epoxy resin, a halogenation bisphenol A novolak mold epoxy resin, a halogenation methyl resorcinol mold epoxy resin, a halogenation resorcinol novolak mold epoxy resin, etc. are mentioned Usually, an about zero to 50 average degree of polymerization halogenation bisphenol mold epoxy resin is used.

[0013] The halogenation bisphenol which can be used with a compound (b2) and a compound (b3), And there is especially no limitation as a halogenation bisphenol which constitutes the above-mentioned halogenation bisphenol mold epoxy resin. For example, the dibromobis phenol A, tetrabromobisphenol A, The dichlorobis phenol A, tetra-chloro bisphenol A, the dibromobis phenol F The tetrabromo bisphenol F, the dichlorobis phenol F, the tetra-chloro bisphenol F, the dibromobis phenol S, the tetrabromo bisphenol S, the dichlorobis phenol S, the tetra-chloro bisphenol S, etc. are mentioned.

[0014] As an example of the hydrogen halide used with a compound (b1), hydrogen fluoride, a hydrogen chloride, a hydrogen bromide, hydrogen iodide, etc. are mentioned, and especially a hydrogen chloride and a hydrogen bromide are desirable. As an example of the epihalohydrin used with a compound (b2) and a compound (b3), although epichlorohydrin, epibromohydrin, etc. are mentioned, from the point of pyrolysis stability, epichlorohydrin is desirable.

[0015] Although various approaches are especially mentioned as an approach of manufacturing the compound which has the 3-halogenation-2-hydroxypropyl radical used by this invention and

it is not limited; the approach of carrying out the addition reaction of the hydrogen halide to the epoxy group of \*\* halogenation epoxy resin, the method of carrying out the addition reaction of the epihalohydrin to \*\* halogenation bisphenol, the approach to which \*\* epihalohydrin, a halogenation bisphenol, and a halogenation epoxy resin are made to react are mentioned so that clearly from the above-mentioned example as a desirable approach.

[0016] \*\* As an approach of carrying out the addition reaction of the hydrogen halide to the epoxy group of a halogenation epoxy resin, if the thing of a halogenation bisphenol system is mentioned as an example as a halogenation epoxy resin, it can specifically manufacture by the following approaches.

[0017] That is, a halogenation bisphenol mold epoxy resin with an epoxy group is obtained by the condensation reaction of a halogenation bisphenol and epichlorohydrin, or the addition reaction of the diglycidyl ether of a halogenation bisphenol, and a halogenation bisphenol. Subsequently, hydrogen halide can be made to be able to react with an epoxy group, it can block, and the target resultant can be manufactured. In the reaction of hydrogen halide and an epoxy group, although it is desirable to make it react so that residual epoxy may be lost, when hydrogen halide remains into a resultant for thermal stability amelioration, the problem of YAKE at the time of shaping, discoloration, and generating of \*\*\*\* arises. In order to prevent this, the operating rate in this reaction of a halogenation epoxy resin and hydrogen halide has 1-0.8 desirable range to one epoxy group of a halogenation epoxy resin also in 1-0.5 halogen atoms in hydrogen halide.

[0018] For example, when using the halogenation bisphenol mold epoxy resin of average degree of polymerization 0-50, in the case of a hydrogen chloride, in the case of 0.4 - 9.4 % of the weight, and a hydrogen bromide, hydrogen halide is usually 0.9 - 18.8% of the weight of the range to 100 % of the weight of total amounts of a halogenation epoxy resin and hydrogen halide.

[0019] \*\* As an approach of carrying out the addition reaction of the epihalohydrin to a halogenation bisphenol, the approach to which epihalohydrin is made to react can specifically mention halogenation bisphenol \*\* under existence of a catalyst. In this case, the operating rate of a halogenation bisphenol and epihalohydrin has 1-0.8 desirable range from the point of excelling in the lightfastness when considering as a fire-resistant synthetic-resin constituent to one phenolic hydroxyl group of a halogenation bisphenol also in 1.2-0.5 glycidyl groups of epihalohydrin.

[0020] as the catalyst used at the above-mentioned reaction -- quarternary ammonium salt, such as imidazole derivatives, such as tertiary amines, such as alkali-metal hydroxides, such as a sodium hydroxide, and dimethyl benzylamine, and 2-methyl-4-methyl imidazole, and tetramethyl ammoniumchloride, and ethyltriphenylphosphonium -- Io -- phosphines, such as

phosphonium salt, such as DAIDO, and triphenyl phosphine, can be used.

[0021] \*\* The approach of making carry out the addition reaction of the bottom of existence of a catalyst and the epihalohydrin to an addition reaction product with the end phenolic hydroxyl group which a halogenation epoxy resin and a superfluous halogenation bisphenol are made to react, and is specifically obtained as an approach to which epihalohydrin, a halogenation bisphenol, and a halogenation epoxy resin are made to react, and acquiring can be mentioned. In this case, the operating rate of a halogenation bisphenol and a halogenation epoxy resin has 0.7-0.1 desirable range from the point of excelling in the thermal resistance and shock resistance when considering as a fire-resistant synthetic-resin constituent to one phenolic hydroxyl group of a halogenation bisphenol also in 0.95-0.05 epoxy groups of a halogenation epoxy resin remarkably.

[0022] The operating rate of an addition reaction product and epihalohydrin with the end phenolic hydroxyl group which is made to react with a halogenation bisphenol and a halogenation epoxy resin furthermore, and is obtained has 1-0.8 desirable range from the point of excelling in the lightfastness when using the glycidyl group of epihalohydrin as synthetic resin to one end phenolic hydroxyl group of the addition reaction product 1.2-0.5 pieces and in as well as [ the case of reaction \*\* ].

[0023] As a catalyst used for the reaction of an addition reaction product and epihalohydrin with the end phenolic hydroxyl group which is made to react with a halogenation bisphenol and a halogenation epoxy resin, and is obtained, what was mentioned to reaction \*\*, and the same thing can be used.

[0024] As a synthetic-resin component (A) used by this invention An epoxy resin, phenol resin, polyurethane resin, etc. are mentioned as thermosetting resin. As thermoplastics, moreover, polyolefine system resin, such as polyethylene and polypropylene, Polystyrene, rubber denaturation polystyrene (HIPS resin), a styrene acrylonitrile copolymer (AS resin), An acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer (ABS plastics), An acrylonitrile-acrylic rubber-styrene copolymer (AAS resin), Styrene resin, such as an acrylonitrile-ethylene propylene rubber-styrene copolymer (AES resin), Polyester system resin, such as polybutylene terephthalate (PBT resin) and polyethylene terephthalate (PET), Polyamide system resin, polycarbonate system resin, polyphenylene oxide (PPO) system resin, And the polymer alloy which polymer alloys, such as an alloy of ABS plastics, the alloy of a polycarbonate and ABS plastics, and PBT resin and an alloy of polystyrene and PPO resin, etc. are mentioned, and contains styrene resin and styrene resin especially is desirable.

[0025] Although especially the loadings of the flame retarder of this invention to these synthetic resin are not restricted, it is desirable that it is 5 - 40 weight section to the synthetic-resin 100 weight section. Fire-resistant assistants, such as boron system compounds, such as zirconium



system compounds, such as molybdenum system compounds, such as tin system compounds, such as antimony system compounds, such as an antimony trioxide, antimony tetroxide, and antimony pentoxide, tin oxide, and tin hydroxide, molybdenum oxide, and an ammonium molybdate, a zirconium dioxide, and zirconium hydroxide, boric-acid zinc, and metaboric acid barium, can be blended with the synthetic-resin constituent of this invention if needed, and the flameproofing effectiveness can be further raised to it.

[0026] As an approach of blending each above-mentioned component, after carrying out preliminary mixing with mixers, such as a Henschel mixer and a tumbler mixer, there is the approach of carrying out melting kneading with an extruder, a kneader, a hot calender roll, a Banbury mixer, etc., for example. In using the flame retarder of this invention, other well-known flame retarders may be used together in the range which does not spoil remarkably lightfastness and the thermal stability at the time of fabrication, and reinforcing agents, such as an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a thermostabilizer, an anti-oxidant, a release agent, lubricant, a coloring agent, a plasticizer, a bulking agent, a foaming agent, a glass fiber, carbon fiber, and an aramid fiber, etc. can be blended further if needed.

[0027]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is explained to it still more concretely, as for this invention, the range is not limited to these examples.

[0028] In addition, each of sections in an example and %s is weight criteria, and various kinds of evaluations are based on the following measuring method.

[0029] (1) Softening point test (\*\*\*\* type)

JIS It measured based on K-2077.

(2) Epoxy group content test JIS With the inverse number of the weight per epoxy equivalent (g/eq) measured based on K-7236, it considers as the numeric value expressed per eq/g.

(3) Heat distortion test ASTM (18.6kg/cm<sup>2</sup> of loads) It measured based on D-648.

(4) Izod-impactive-strength trial (with a notch)

ASTM Based on D-256, the measurement law was carried out using the test piece with a thickness of 1/4 inch.

(5) Radiationproofing test sunshine WEZARO meter (Suga Test Instruments make) performed the trial for 100 hours, and appearance change of the test piece before and behind a trial was measured using the color difference meter.

(6) An inflammable trial (UL-94)

Based on the approach of the subject No. 94 of Underwriters Laboratories, it measured using five test pieces with a die-length [ of 5 inches ] x width [ of 1/2 inch ] x thickness of 1/8 inch.

(7) The stagnation trial in a making machine (thermal stability)

Using the 5 uncia injection molding machine, in the case of ABS plastics, in the case of 230 degrees C and HIPS resin, the cylinder temperature was set as 270 degrees C in the case of 230 degrees C and PBT resin, and it fabricated after stagnation 20-minute progress, and the existence of discoloration and foreign matter generating was visually observed from the appearance of the obtained disc-like mold goods (3mm in outer-diameter 100mmphi, thickness), and it judged according to the following ranks.

[0030] O - It is discoloration \*\* - to yellow for a while. It discolors brown (those with mixing which are burning foreign matters for a while).

x - It is a foreign matter a large number generating (8) kneading torque measurement trial (thermal stability) in discoloration size.

It kneaded by having set [ in the case of ABS plastics / in the case of 250 degrees C and HIPS resin ] kneading temperature as 280-degree-C, mixer rotational frequency 50rpm, and pellet sample 60g using the lab PURASUTO mill (product made from an Oriental energy machine) for kneading torque measurement in the case of 250 degrees C and PBT resin, aging of torque was investigated, and it judged by the following ranks.

[0031] O : Torque-change-less \*\* : x with thickening : Gelation generating [0032] After carrying out heating fusion of the contents after it puts diglycidyl ether (it abbreviates to EPICLON152 EPICLON [ by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. ]152, weight-per-epoxy-equivalent 360, 48% [ of bromine content, and the following) 720.0g of example 1 tetrabromobisphenol A, and 223.2g (it abbreviates to TBA hereafter) of tetrabromobisphenol A into two liter flasks to which the water cooled condenser, the thermometer, and the agitator were attached and nitrogen gas permutes the interior, and adding 0.3g of 10% water solutions of a sodium hydroxide at 100 degrees C, it be made to react at 140-160 degrees C for 5 hours.

[0033] The epoxy group content of contents was  $1.23 \times 10^{-3}$  eq/g. After the reaction, methyl-isobutyl-ketone (it abbreviates to MIBK hereafter) 900.0g was added gradually, the temperature was lowered to 80 degrees C, and contents were dissolved completely. Next, 117.6g (one chlorine atom to one epoxy group) of 36% hydrochloric-acid water solutions included in a dropping funnel was dropped over 1 hour at 60-80 degrees C. The reaction was continued until pH of reaction mixture was furthermore set to 6-7.

[0034] Reduced pressure simple distillation equipment was attached in the flask after the predetermined pH check, the temperature up was first carried out to 120 degrees C by ordinary pressure, distillate removal of the moisture in reaction mixture was carried out, it decompressed with 160 more degree-C temperature up (a maximum of 10 torr), and distillate removal of the MIBK was carried out from flask contents. It returned to ordinary pressure with nitrogen gas after vacuum distillation termination, and it flowed into the stainless steel pan, contents were

ground after cooling, and the flame-retarder powder of light yellow was obtained. Let this thing be a flame retarder A. moreover, the description of this flame retarder -- a value is shown in the 1st table.

[0035] Example 2EPICLON152 720.0g and TBA After carrying out heating fusion of the contents after it puts 506.0g into two liter flasks to which the cooling capacitor, the thermometer, and the agitator were attached and nitrogen gas permutes the interior, and adding 0.6g of 10% water solutions of a sodium hydroxide at 100 degrees C, it was made to react at 150-230 degrees C for 10 hours. The epoxy group content of contents was  $0.10 \times 10^{-3}$  eq/g. After the reaction, 1200.0 g dioxane was added gradually, the temperature was lowered to 80 degrees C, and contents were dissolved completely. Next, while 13.4g (one chlorine atom to one epoxy group) of 36% hydrochloric-acid water solutions included in a dropping funnel was dropped at 60-80 degrees C, it added. The reaction was continued until pH of reaction mixture was furthermore set to 6-7. After the predetermined pH check, into the 5l. beaker containing 3l. water, gradually, reaction mixture was dropped and was deposited. Filtration separated this, by the boiling water, the acquired resultant is repeated, and washed and carried out hot air drying, after cooling, it ground and the flame-retarder powder of thin brown was obtained. Let this thing be a flame retarder B. moreover, the description of this flame retarder -- a value is shown in the 1st table.

[0036] Example 3EPICLON152 720.0g and TBA Flame-retarder powder was obtained like the example 1 except having changed so that 0.3g of 10% water solutions of 223.2g and a sodium hydroxide and 212.0g (one bromine atom to one epoxy group) of 47% hydrobromic-acid water solutions might be used. Let this thing be a flame retarder C. moreover, the description of this flame retarder -- a value is shown in the 1st table.

[0037] Example 4EPICLON152 Flame-retarder powder was obtained like the example 1 except having changed so that 0.3g of 10% water solutions of 720.0g, TBA223.2g, and a sodium hydroxide and 70.6g (0.5 chlorine atoms to one epoxy group) of 36% hydrochloric-acid water solutions might be used. Let this thing be a flame retarder D. moreover, the description of this flame retarder -- a value is shown in the 1st table.

[0038] Example 5EPICLON152 432.0g and TBA After it puts 1088.0 g into two liter flasks to which the thermometer and the agitator were attached and nitrogen gas permutes the interior, heating fusion of the contents is carried out, and it is a tetra-HOSUFONIUMU star's picture as a catalyst at 100 degrees C. After adding 1.09g, it was made to react at 140-160 degrees C for 5 hours. Then, after adding epichlorohydrin (it is hereafter written as ECH) 246.1g, it was made to react at 140-160 degrees C for 5 hours. It flowed into the stainless steel pan, contents were ground after cooling, and the flame-retarder powder of light yellow was obtained. Let this thing be a flame retarder E. moreover, the description of this flame retarder -- a value is shown in the

1st table.

[0039] Example 6EPICLON152 576.9g and TBA 1088.0g and ECH Flame-retarder powder was obtained like the example 5 except having changed so that 210.9 g might be used. Let this thing be a flame retarder F. moreover, the description of this flame retarder -- a value is shown in the 1st table.

[0040] Example 7TBA 1088.0g and ECH It is a tetra-HOSUFONIUMU star's picture as a catalyst after it puts 362.6 g into two liter flasks to which the thermometer and the agitator were attached and nitrogen gas permutes the interior. After adding 1.09g, it was made to react at 140-160 degrees C for 5 hours. After the reaction, it flowed into the stainless steel pan, contents were ground after cooling, and the flame-retarder powder of light yellow was obtained. Let this thing be a flame retarder G. moreover, the description of this flame retarder -- a value is shown in the 1st table.

[0041] Example of comparison 1EPICLON152 After carrying out heating fusion of the contents after it puts 720.0g and TBA223.2g into the 1l. separable flask to which the thermometer and the agitator were attached and nitrogen gas permutes the interior, and adding 0.3g of 10% water solutions of a sodium hydroxide at 100 degrees C, it was made to react at 140-160 degrees C for 5 hours. After the reaction, it flowed into the stainless steel pan, the resultant was pulverized after cooling, and the flame-retarder powder of light yellow was obtained. Let this thing be a flame retarder H. moreover, the description of this flame retarder -- a value is shown in the 1st table.

[0042] Example of comparison 2EPICLON152 Flame-retarder powder was obtained like the synthetic example 4 except [ which was changed like ] making it react at 150-180 degrees C for 10 hours using 1.3g of 10% water solutions of 720.0g, TBAg [ 160 ] and 2, 4, and 6-tribromophenol (it abbreviates to TBP) 450.0g, and a sodium hydroxide. Let this thing be a flame retarder I. moreover, the description of this flame retarder -- a value is shown in the 1st table.

[0043]

[Table 1]

第1表の1

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
滅燃剤の種類	A	B	C	D
使用量部	EP152	720.0	720.0	720.0
	TBA	223.2	506.0	223.2
	36%HClaq	117.6	13.4	70.6
	47%HBraq	-	-	212.0

[0044]

[Table 2]

[0045]

[Table 3]

It blended by the presentation which shows an example 8 - 21 flame-retarder A-G in the 2nd table, and after carrying out preliminary mixing by the tumbler mixer, the fire-resistant

synthetic-resin constituent pelletized with 30mmphi twin screw extruder was obtained. Subsequently, the test piece was created with the 5 uncia injection molding machine.

[0046] In addition, in the case of ABS plastics, in the case of 230 degrees C and HIPS resin, cylinder laying temperature of an extruder and an injection molding machine was performed at 270 degrees C in the case of 230 degrees C and PBT resin. A test piece is used for measurement of heat deflection temperature, Izod impactive strength, lightfastness, flammability, and thermal stability, and shows the result in the 3rd table.

[0047] Moreover, the stagnation trial in a making machine and a kneading torque measurement trial are performed using this pellet, and the result is shown in the 3rd table.

It blended by the presentation which shows three to example of comparison 9 flame retarder H, a flame retarder I, the tetrabromobisphenol A "BP-59" (it abbreviates to TBA hereafter) by the great rake chemical company, and the decabromodiphenyl ether "SAITEKKUSU S-102" (it abbreviates to DBDPE hereafter) by the ethyl condominium company in the 2nd table, respectively, and after carrying out preliminary mixing by the tumbler mixer, the fire-resistant synthetic-resin constituent pelletized with 30mmphi twin screw extruder was obtained. Subsequently, the test piece was created with the 5 uncia injection molding machine.

[0048] In addition, in the case of ABS plastics, in the case of 230 degrees C and PBT resin, cylinder laying temperature of an extruder and an injection molding machine was performed at 230 degrees C in the case of 270 degrees C and HIPS resin. A test piece is used for measurement of heat deflection temperature, Izod impactive strength, lightfastness, flammability, and thermal stability, and shows the result in the 3rd table.

[0049] Moreover, the stagnation trial in a making machine and a kneading torque measurement trial are performed using this pellet, and the result is shown in the 3rd table.

[0050]

[Table 4]

[0051]

[Table 5]

[0052]

[Table 6]

[0053]

[Table 7]

[0054]

[Table 8]

[0055]  
[Table 9]

[0056]  
[Table 10]



[0057]

[Table 11]

[0058]

[Table 12]

[0059]

[Table 13]

here -- ABS plastics -- the "cevia V" by the die cel chemistry company -- PBT resin -- "Valox" by Japan GE Plastics Corporation -- for "GH-7000" by the Dainippon Ink chemistry company, the antimony trioxide used "ATOX-F" by NIHON SEIKO CO., LTD., and, as for the glass fiber, HIPS resin used the "chopped strand" by Nittobo Co., Ltd., respectively.

[0060]

[Effect of the Invention] Since productivity improves since it excels in the thermal stability at the time of fabrication, and \*\* also has good lightfastness, the fire-resistant synthetic-resin constituent of this invention is useful as ingredients, such as electrical and electric equipment with which fire retardancy is demanded, electronic equipment, and an automobile.

[0061] Moreover, since the flame retarder of this invention does not cause gelation at the time of fabrication, it gives the thermal stability at the time of the outstanding fabrication, and lightfastness to synthetic resin.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9394

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L T A	7167-4 J		
// (C 0 8 L 101/00 63: 02)		8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数18(全 18 頁)

(21)出願番号 特願平3-297207

(22)出願日 平成3年(1991)11月13日

(31)優先権主張番号 特願平3-67173

(32)優先日 平3(1991)3月29日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 高橋 勝治

千葉県千葉市千城台南4-3-6

(72)発明者 佐藤 雄二

千葉県佐倉市六崎1549-1

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 難燃性合成樹脂組成物及び難燃剤

(57)【要約】

【構成】 合成樹脂(A)と、テトラプロモビスフェノールAのジグリシジルエーテルの末端エポキシ基に塩化水素等のハロゲン化水素で付加した化合物(b1)、テトラプロモビスフェノールAにエピハロヒドリンを付加した化合物(b2)、テトラプロモビスフェノールAのジグリシジルエーテルとテトラプロモビスフェノールAとの反応物にエピハロヒドリンを付加した化合物(b3)の何れかを含む。

【効果】 成形加工時の熱安定性及び耐光性良好。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 合成樹脂と、(B) 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を有する化合物とを含有することを特徴とする難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 2】 化合物 (B) が、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基にハロゲン化水素を付加して得られる化合物 (b 1)、ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物 (b 2) 及びエピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物 (b 3) からなる群から選ばれる請求項 1 記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 3】 化合物 (B) が、ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物 (b 2)、またはエピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物 (b 3) である請求項 1 記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 4】 合成樹脂 (A) が熱可塑性樹脂である請求項 1 記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 5】 合成樹脂 (A) がスチレン系樹脂である請求項 1 記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 6】 化合物 (b 1) が、ハロゲン化エポキシ樹脂にハロゲン化水素を、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基 1 個に対し、ハロゲン化水素中のハロゲン原子 1~0.5 個の割合で反応させてなる化合物である請求項 2 記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 7】 ハロゲン化水素が、塩化水素及び臭化水素から成る群から選ばれる請求項 6 記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 8】 化合物 (b 2) が、ハロゲン化ビスフェノールのフェノール性水酸基 1 個に対してエピハロヒドリンを該エピハロヒドリンのグリシジル基 1.2~0.5 個の割合で反応させた化合物である請求項 2 または 3 記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 9】 化合物 (b 3) が、ハロゲン化ビスフェノールのフェノール性水酸基 1 個に対してハロゲン化エポキシ樹脂を該樹脂のエポキシ基 0.95~0.05 個の割合で反応せしめた後、生成物の末端フェノール性水酸基 1 個に対してエピハロヒドリンを該エピハロヒドリンのグリシジル基を 1.2~0.5 モルの割合で反応せしめたものである請求項 2 または 3 記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 10】 エピハロヒドリンが、エピクロロヒドリンまたはエピブロモヒドリンである請求項 8 または 9 記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 11】 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を有する化合物からなることを特徴とする難燃剤。

【請求項 12】 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロ

ピル基を有する化合物が、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基にハロゲン化水素を付加して得られる化合物、ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物及びエピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物からなる群から選ばれる請求項 1 記載の難燃剤。

【請求項 13】 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を有する化合物が、ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物またはエピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物である請求項 1 記載の難燃剤。

【請求項 14】 ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基にハロゲン化水素を付加して得られる化合物が、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基 1 個に対し、ハロゲン化水素中のハロゲン原子 1~0.5 個の割合で反応させた化合物である請求項 2 記載の難燃剤。

【請求項 15】 ハロゲン化水素が、塩化水素及び臭化水素から成る群から選ばれる請求項 1 4 記載の難燃剤。

【請求項 16】 ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物が、ハロゲン化ビスフェノールのフェノール性水酸基 1 個に対してエピハロヒドリンを該エピハロヒドリンのグリシジル基 1.2~0.5 モルの割合で反応させてなる化合物である請求項 1 2 または 1 3 記載の難燃剤。

【請求項 17】 エピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとエポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物が、ハロゲン化ビスフェノールのフェノール性水酸基 1 個に対してハロゲン化エポキシ樹脂を該樹脂のエポキシ基 0.95~0.05 個の割合で反応せしめた後、生成物の末端フェノール性水酸基 1 個に対してエピハロヒドリンを該エピハロヒドリンのグリシジル基 1.2~0.5 モルの割合で反応せしめたものである請求項 1 2 または 1 3 記載の難燃剤。

【請求項 18】 エピハロヒドリンが、エピクロロヒドリンまたはエピブロモヒドリンである請求項 1 6 または 1 7 記載の難燃剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、合成樹脂の難燃化に関し、特に成形加工時の熱安定性に優れ、良好な耐光性を有する難燃性合成樹脂組成物及び難燃剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来よりスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等の合成樹脂の難燃化について、例えば特開昭 50-27843 号公報には、低揮発性、ノンブリード性、耐熱性などに優れたハロゲン化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂からなる難燃剤と、さらに必要に応じて三酸化アンチモン等の難燃助剤を添加配合する技術が、ま

た特開昭 62-4737 号公報には難燃剤としてエポキシ樹脂のエポキシ基をトリプロモフェノール等のハロゲン化フェノール類で封鎖変性する技術が夫々開示されていた。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭 50-27843 号公報記載のハロゲン化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂では、押出し機による混練、射出成形機による成形時の熔融状態における熱履歴によって、エポキシ樹脂のエポキシ基が重合反応を起こしてゲル化し、成形時の流れ性低下、変色やゲル化異物の発生等が生じ、熱安定性を著しく損ねる課題を有していた。

【0004】また特開昭 62-4737 号公報記載の難燃剤は、ゲル化の問題を解決しているものの、エポキシ基を封鎖していない未変性のハロゲン化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂に比べて耐光性を低下させる欠点があった。

【0005】特にスチレン系樹脂にとっては、その使用形態からこの耐光性は重要な特性であり、熱安定性と耐光性とに優れる難燃性合成樹脂が得られていないという課題の解決は重要なものであった。

【0006】本発明が解決しようとする課題は、成形加工時の優れた熱安定性と耐光性とを有する難燃性合成樹脂組成物と、ゲル化を起こすことがなく優れた成形加工時の熱安定性と耐光性とを合成樹脂組成物に付与する難燃剤を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決する為の手段】

【0008】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果本発明を完成するに至った。即ち本発明は、(A) 合成樹脂と、(B) 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を有する化合物とを含有することを特徴とする難燃性合成樹脂組成物、及び、3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を有する化合物からなることを特徴とする難燃剤に関する。

【0009】本発明で用いる化合物 (B) としては、その分子構造中に 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を有しているものであれば良く、特に限定されるものではないが、難燃効果を更に高めるために該分子構造中に 2 個以上存在させることが好ましい。

【0010】また、化合物 (B) は 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基中に含まれるハロゲン原子の他にも分子構造中にハロゲン原子が存在していることが好ましい。具体的には、化合物 (B) 中のハロゲン元素含有率として重量基準で 40~60% であることが好ましく、なかでも難燃性を著しく向上させるためには 50~55% であることが好ましい。

【0011】この様な化合物 (B) としては、例えばハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基にハロゲン化水素を付加して得られる化合物 (b1)、ハロゲン化ビスフェ

ノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物 (b2) 及びエピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物 (b3) 等が挙げられるが、製造工程を少なくでき、生産性を著しく向上できる点からハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物 (b2) 及びエピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物 (b3) が好ましい。

【0012】化合物 (b1) 及び化合物 (b3) で使用し得るハロゲン化エポキシ樹脂としては特に限定されるものではないが、例えばハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化レゾルシン型エポキシ樹脂、ハロゲン化ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化メチルレゾルシン型エポキシ樹脂、ハロゲン化レゾルシンノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられるが、通常は平均重合度 0~50 程度のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂を使用する。

【0013】化合物 (b2) 及び化合物 (b3) で使用し得るハロゲン化ビスフェノール、および、上記ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂を構成するハロゲン化ビスフェノールとしては特に限定はなく、例えばジプロモビスフェノール A、テトラプロモビスフェノール A、ジクロロビスフェノール A、テトラクロロビスフェノール A、ジプロモビスフェノール F、テトラプロモビスフェノール F、ジクロロビスフェノール F、テトラクロロビスフェノール F、ジプロモビスフェノール S、テトラプロモビスフェノール S、ジクロロビスフェノール S 等が挙げられる。

【0014】化合物 (b1) で用いるハロゲン化水素の具体例としては、弗化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等が挙げられ、特に塩化水素と臭化水素が好ましい。化合物 (b2) 及び化合物 (b3) で用いるエピハロヒドリンの具体例としては、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等が挙げられるが熱分解安定性の点からは、エピクロロヒドリンが好ましい。

【0015】本発明で用いる 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を有する化合物を製造する方法としては、様々な方法が挙げられ特に限定されるものではないが、好ましい方法としては上記の具体例から明らかな様に、①ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基にハロゲン化水素を付加反応させる方法、②ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加反応させる方法、及び③エピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させる方法等が挙げられる。

【0016】①ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基にハロゲン化水素を付加反応させる方法としては、ハロゲ

ン化エポキシ樹脂としてハロゲン化ビスフェノール系のものを例に挙げると具体的には以下の方法で製造できる。

【0017】即ち、ハロゲン化ビスフェノールとエピクロヒドリンとの縮合反応、または、ハロゲン化ビスフェノールのジグリシジルエーテルとハロゲン化ビスフェノールとの付加反応によりエポキシ基を有したハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂が得られる。次いで、ハロゲン化水素をエポキシ基と反応させて封鎖し、目的の反応生成物を製造することができる。ハロゲン化水素とエポキシ基の反応においては、残存エポキシが無くなる様に反応させることが好ましいが、熱安定性改良のため反応生成物中にハロゲン化水素が残った場合には、成形時のヤケ、変色、腐蝕の発生という問題が生ずる。これを防ぐため、ハロゲン化エポキシ樹脂とハロゲン化水素のこの反応における使用割合は、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基1個に対してハロゲン化水素中のハロゲン原子1～0.5個、なかでも1～0.8個の範囲が好ましい。

【0018】例えば平均重合度0～50のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂を使用する場合、ハロゲン化水素はハロゲン化エポキシ樹脂とハロゲン化水素の総量100重量%に対し、塩化水素の場合通常0.4～9.4重量%、また臭化水素の場合通常0.9～18.8重量%の範囲である。

【0019】②ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加反応させる方法としては、具体的にはハロゲン化ビスフェノールにを触媒の存在下、エピハロヒドリンを反応させる方法が挙げることができる。この場合ハロゲン化ビスフェノールとエピハロヒドリンとの使用割合はハロゲン化ビスフェノールのフェノール性水酸基1個に対してエピハロヒドリンのグリシジル基1.2～0.5個、なかでも難燃性合成樹脂組成物とした時の耐光性に優れる点から1～0.8個の範囲が好ましい。

【0020】上記反応で用いられる触媒としては、例えば水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、ジメチルベンジルアミン等の第三級アミン、2-メチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、エチルトリフェニルホスホニウムイオダイド等のホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類などを使用することができる。

【0021】③エピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させる方法としては、具体的には、ハロゲン化エポキシ樹脂と過剰のハロゲン化ビスフェノールを反応させて得られる末端フェノール性水酸基を持つ付加反応生成物に触媒の存在下、エピハロヒドリンを付加反応させて得る方法を挙げることができる。この場合、ハロゲン化ビスフェノール

とハロゲン化エポキシ樹脂との使用割合は、ハロゲン化ビスフェノールのフェノール性水酸基1個に対してハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基0.95～0.05個、なかでも難燃性合成樹脂組成物とした時の耐熱性及び耐衝撃性に著しく優れる点から0.7～0.1個の範囲が好ましい。

【0022】さらにハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂と反応させて得られる末端フェノール性水酸基を持つ付加反応生成物とエピハロヒドリンとの使用割合は、その付加反応生成物の末端フェノール性水酸基1個に対してエピハロヒドリンのグリシジル基を1.2～0.5個、なかでも反応②の場合と同様に合成樹脂とした時の耐光性に優れる点から1～0.8個の範囲が好ましい。

【0023】ハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂と反応させて得られる末端フェノール性水酸基を持つ付加反応生成物とエピハロヒドリンとの反応に用いられる触媒としては、反応②に挙げたものと同様のものが使用できる。

【0024】本発明で用いる合成樹脂成分(A)としては、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられ、また熱可塑性樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPS樹脂)、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体(AES樹脂)等のスチレン系樹脂、ポリブチレンテレフタレート(PBT樹脂)、ポリエチレンテレフタレート(PET樹脂)等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネイト系樹脂、ポリフェニレンオキサイド(PPO)系樹脂、およびABS樹脂とポリカーボネイトのアロイ、ABS樹脂とPBT樹脂のアロイ、ポリスチレンとPPO樹脂のアロイ等のポリマーアロイなどが挙げられ、なかでもスチレン系樹脂、およびスチレン系樹脂を含むポリマーアロイが好ましい。

【0025】これら合成樹脂に対する本発明の難燃剤の配合量は特に制限されるものではないが、合成樹脂100重量部に対して5～40重量部であることが好ましい。本発明の合成樹脂組成物には、必要に応じて三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン系化合物、酸化スズ、水酸化スズ等のスズ系化合物、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム等のモリブデン系化合物、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム等のジルコニウム系化合物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム等のホウ素系化合物などの難燃助剤を配合して、難燃化効果をさらに高めることができる。

【0026】上記各成分を配合する方法としては、例え

10

20

30

40

50

ば、ヘンシェルミキサー、タンブラミキサー等の混合機で予備混合した後、押出し機、ニーダー、熱ロール、パンバリーミキサー等で熔融混練をする方法が有る。本発明の難燃剤を使用するにあたっては、耐光性、成形加工時の熱安定性を著しく損なわない範囲で他の公知の難燃剤を併用してもよく、更に必要に応じて、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、酸化防止剤、離型剤、滑剤、着色剤、可塑剤、充填剤、発泡剤、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維等の補強剤などを配合することができる。

#### 【0027】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例に範囲が限定されるものではない。

【0028】尚、例中の部および%はいずれも重量基準であり、各種の評価は、次の測定方法による。

#### 【0029】(i) 軟化点試験 (環球式)

JIS K-2077 に準拠して測定した。

#### (2) エポキシ基含有量試験

JIS K-7236 に準拠して測定したエポキシ当量 (g/eq) の逆数で、eq/g 単位で表わした数値とする。

#### (3) 熱変形温度試験 (荷重 18.6 kg/cm<sup>2</sup>)

ASTM D-648 に準拠して測定した。

#### (4) アイゾット衝撃強度試験 (ノッチ付)

ASTM D-256 に準拠して厚さ 1/4 インチの試験片を用いて測定した。

#### (5) 耐光性試験

サンシャインウェザロメーター (スガ試験機製) で 100 時間試験を行い、試験前後の試験片の外観変化を色差計を用いて測定した。

#### (6) 燃焼性試験 (UL-94)

アンダーライターズ・ラボラトリーズのサブジェクト 94 号の方法に基づき、長さ 5 インチ×巾 1/2 インチ×厚さ 1/8 インチの試験片 5 本を用いて測定した。

#### (7) 成形機内滞留試験 (熱安定性)

5 オンス射出成形機を用いて、シリンダー温度を ABS 樹脂の場合 230℃、HIPS 樹脂の場合 230℃、PBT 樹脂の場合 270℃に設定し、滞留 20 分経過後に成形を実施し、得られた円板状の成形品 (外径 100 mm φ、厚さ 3 mm) の外観から変色と異物発生の有無を目視で観察し、以下のランクに従って判定した。

【0030】○ - 少し黄色に変色

△ - 褐色に変色 (少し焼け異物の混入有り)

× - 変色大で異物多数発生

#### (8) 混練トルク測定試験 (熱安定性)

混練トルク測定のためラボプラストミル (東洋精機製) を用いて混練温度を ABS 樹脂の場合 250℃、HIPS 樹脂の場合 250℃、PBT 樹脂の場合 280℃、ミキサー回転数 50 rpm、ペレットサンプル 60 g に設定

し、混練を行い、トルクの経時変化を調べ、以下のランクで判定した。

【0031】○ : トルク変化なし

△ : 増粘有り

× : ゲル化発生

#### 【0032】実施例 1

テトラプロモビスフェノール A のジグリシジルエーテル (大日本インキ化学工業 (株) 製 EPICLON 15

2、エポキシ当量 360、臭素含有率 48%、以下、EPICLON 152 と略す) 720.0 g とテトラプロモビスフェノール A (以下、TBA と略す) 223.2 g を水冷コンデンサー、温度計、攪拌機の付いた 2 リットルフラスコに入れ、内部を窒素ガスで置換した後、内容物を加熱溶融し、100℃で水酸化ナトリウムの 10% 水溶液 0.3 g を加えた後、140~160℃で 5 時間反応させた。

【0033】内容物のエポキシ基含有量は、 $1.23 \times 10^{-3}$  eq/g であった。反応後、メチルイソブチルケトン (以下、MIBK と略す) 900.0 g を徐々に加え 80℃迄降温し、内容物を完全に溶解させた。次に、滴下ロートに入った 36% 塩酸水溶液 117.6 g (エポキシ基 1 個に対する塩素原子 1 個) を 60~80℃で 1 時間かけて滴下した。さらに反応液の pH が 6~7 になるまで反応を続けた。

【0034】所定 pH 確認後、減圧単蒸留装置をフラスコに取付け、まず常圧で 120℃迄昇温し、反応液中の水分を留出除去し、さらに 160℃昇温と減圧 (最大 10 torr) を行い、フラスコ内容物から MIBK を留出除去した。減圧蒸留終了後、窒素ガスで常圧に戻し、内容物をステンレスパンに流出し、冷却後、粉碎し、淡黄色の難燃剤粉末を得た。このものを難燃剤 A とする。またこの難燃剤の性状値を第 1 表に示す。

#### 【0035】実施例 2

EPICLON 152 720.0 g と TBA 506.0 g を冷却コンデンサー、温度計、攪拌機の付いた 2 リットルフラスコに入れ、内部を窒素ガスで置換した後、内容物を加熱溶融し、100℃で水酸化ナトリウムの 10% 水溶液 0.6 g を加えた後、150~230℃で 10 時間反応させた。内容物のエポキシ基含有量は  $0.10 \times 10^{-3}$  eq/g であった。反応後、ジオキサン 1200.0 g を徐々に加え 80℃迄降温し、内容物を完全に溶解させた。次に、滴下ロートに入った 36% 塩酸水溶液 13.4 g (エポキシ基 1 個に対する塩素原子 1 個) を 60~80℃で滴下しながら加えた。さらに反応液の pH が 6~7 になるまで反応を続けた。所定 pH 確認後、3 リットルの水が入った 5 リットルビーカーの中へ徐々に反応液を滴下し析出させた。これを濾過により分離し、得られた反応生成物を沸騰水で繰返し洗浄し、熱風乾燥させ、冷却後、粉碎し、薄褐色の難燃剤粉末を得た。このものを難燃剤 B とする。また、この難燃剤の性

状値を第1表に示す。

【0036】実施例3

EPICLON152 720.0gとTBA 223.2gと水酸化ナトリウムの10%水溶液0.3gと47%臭化水素酸水溶液212.0g(エポキシ基1個に対する臭素原子1個)を用いる様に変更した以外は、実施例1と同様にして難燃剤粉末を得た。このものを難燃剤Cとする。また、この難燃剤の性状値を第1表に示す。

【0037】実施例4

EPICLON152 720.0gとTBA 223.2gと水酸化ナトリウムの10%水溶液0.3gと36%塩酸水溶液70.6g(エポキシ基1個に対する塩素原子0.5個)を用いる様に変更した以外は、実施例1と同様にして難燃剤粉末を得た。このものを難燃剤Dとする。また、この難燃剤の性状値を第1表に示す。

【0038】実施例5

EPICLON152 432.0gとTBA 1088.0gを温度計、攪拌機の付いた2リットルフラスコに入れ、内部を窒素ガスで置換した後、内容物を加熱溶解し、100℃で触媒としてテトラホスフォニウムブロマイド 1.09gを加えた後、140~160℃で5時間反応させた。その後、エピクロロヒドリン(以下、ECHと略記する)246.1gを加えた後、140~160℃で5時間反応させた。内容物をステンレスパンに流出し、冷却後、粉碎し、淡黄色の難燃剤粉末を得た。このものを難燃剤Eとする。またこの難燃剤の性状値を第1表に示す。

【0039】実施例6

EPICLON152 576.9gとTBA 1088.0gとECH 210.9gを用いる様に変更した以外は、実施例5と同様にして難燃剤粉末を得た。この

ものを難燃剤Fとする。また、この難燃剤の性状値を第1表に示す。

【0040】実施例7

TBA 1088.0gとECH 362.6gを温度計、攪拌機の付いた2リットルフラスコに入れ、内部を窒素ガスで置換した後、触媒としてテトラホスフォニウムブロマイド 1.09gを加えた後、140~160℃で5時間反応させた。反応後、内容物をステンレスパンに流出し、冷却後、粉碎し、淡黄色の難燃剤粉末を得た。このものを難燃剤Gとする。またこの難燃剤の性状値を第1表に示す。

【0041】比較例1

EPICLON152 720.0gとTBA 223.2gを温度計、攪拌機の付いた1リットルセパラブルフラスコに入れ、内部を窒素ガスで置換した後、内容物を加熱溶解し、100℃で水酸化ナトリウムの10%水溶液0.3gを加えた後、140~160℃で5時間反応させた。反応後、反応生成物をステンレスパンに流出し、冷却後、粉碎し、淡黄色の難燃剤粉末を得た。このものを難燃剤Hとする。また、この難燃剤の性状値を第1表に示す。

【0042】比較例2

EPICLON152 720.0gとTBA 160gと2,4,6-トリプロモフェノール(TBPと略す)450.0gと水酸化ナトリウムの10%水溶液1.3gを用いて、150~180℃で10時間反応させる様に変更した以外は、合成例4と同様にして難燃剤粉末を得た。このものを難燃剤Iとする。また、この難燃剤の性状値を第1表に示す。

【0043】

【表1】

第1表の1

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
難燃剤の種類		A	B	C	D
使用量部	EP152	720.0	720.0	720.0	720.0
	TBA	223.2	506.0	223.2	223.2
	36%HClaq	117.6	13.4	—	70.6
	47%HBraq	—	—	212.0	—



性 状 値	平均重合度	1.6	30	1.6	1.6
	エポキシ基含有量 ( $\times 10^{-3}$ g/g)	0.01	0.01 以下	0.01	0.45
	軟化点 (°C)	116	204	116	115
	臭素含有率 (%)	48	52	54	49.2
	塩素含有率 (%)	4	0.3	—	2.6

【0044】

【表2】  
第1表の2

項目		実施例5	実施例6	実施例7
難燃剤の種類		E	F	G
使用 量 部	EP152	432.0	576.9	—
	TBA	1088.0	1088.0	1088.0
	ECH	246.1	210.9	362.6
性 状 値	平均重合度	0.90	1.41	0.1
	エポキシ基含有量 ( $\times 10^{-3}$ g/g)	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下
	軟化点 (°C)	100	115	65
	臭素含有率 (%)	47.9	48.7	44.7
	塩素含有率 (%)	5.3	4.3	9.2

【0045】

【表3】

第1表の3

項目		比較例 1	比較例 2
難燃剤の種類		H	I
使用 量 部	EP152	720.0	720.0
	TBA	223.2	160.0
	TBP	—	450.0
	36%HClaq	—	—
性 状 値	平均重合度	1.6	1.0
	エポキシ基含有量 ( $\times 10^{-3}$ g/g)	1.23	0.05
	軟化点 (°C)	116	116
	臭素含有率 (%)	50	57
	塩素含有率 (%)	—	—

(第1表中、「EP152」は「EPICLON152」の略である。)

#### 実施例 8～21

難燃剤 A～G を第 2 表に示す組成で配合し、タンブラーミキサーで予備混合した後、30mmφ二軸押出機によりペレット化した難燃性合成樹脂組成物を得た。次いで、5オンス射出成形機により試験片を作成した。

【0046】尚、押出機及び射出成形機のシリンダー設定温度は、ABS樹脂の場合230℃、HIPS樹脂の場合230℃、PBT樹脂の場合270℃で行った。試験片は、熱変形温度、アイゾット衝撃強度、耐光性、燃焼性及び熱安定性の測定に用いて、その結果を第3表に示す。

【0047】また、該ペレットを用いて成形機内滞留試験及び混練トルク測定試験を行い、その結果を第3表に示す。

#### 比較例 3～9

難燃剤 H、難燃剤 I、グレートレイクケミカル社製テトラプロモビスフェノール A「BP-59」(以下、TB

A と略す) 及びエチルコーポ社製デカブロモジフェニルエーテル「サイテックス S-102」(以下、DBDPE と略す) を夫々第 2 表に示す組成で配合し、タンブラーミキサーで予備混合した後、30mmφ二軸押出機によりペレット化した難燃性合成樹脂組成物を得た。次いで、5オンス射出成形機により試験片を作成した。

【0048】尚、押出機及び射出成形機のシリンダー設定温度は、ABS樹脂の場合230℃、PBT樹脂の場合270℃、HIPS樹脂の場合230℃で行った。試験片は、熱変形温度、アイゾット衝撃強度、耐光性、燃焼性及び熱安定性の測定に用いて、その結果を第3表に示す。

【0049】また、該ペレットを用いて成形機内滞留試験及び混練トルク測定試験を行い、その結果を第3表に示す。

【0050】

【表4】

第2表の1

項目		実 施 例					
		8	9	10	11	12	13
組 成	ABS樹脂	100	100	100	100	100	100
	難 燃 剤	A 27	B 27	C 27	D 27	E 27	F 27
	三酸化アンチモン	7	7	7	7	7	7

【0051】

【表5】

第2表の2

項目		実施例	比 較 例			
		14	3	4	5	6
成 重	ABS樹脂	100	100	100	100	100
	難 燃 剤	G 27	H 27	I 27	TBA 25	DBDPE 17
	三酸化アンチモン	7	7	7	7	7

【0052】

【表6】

第2表の3

項目		実 施 例					
		15	16	17	18	19	20
組 成 重	HIPS樹脂	100	100	100	100	100	100
	難 燃 剤	A 25	A 25	D 25	G 25	H 25	I 25
	三酸化アンチモン	5	5	5	5	5	5

【0053】

【表7】

第2表の4

項目		比較例		実施例	比較例
		7	8	21	9
組成部	HIPS樹脂	100	100	-	-
	PBT樹脂	-	-	100	100
	難燃剤	D 25	E 25	B 22	E 22
	三酸化アンチモン	5	5	7	7
	ガラス繊維	-	-	54	54

【0054】

【表8】

第3表の1

項目		実施例			
		8	9	10	11
物性	熱変形温度 (°C)	82	87	82	82
	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	13	7	13	13
	耐光性 (△E)	11.2	12.6	12.4	11.3
	燃焼性 (UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0
熱安定性	成形機内滞留試験	○	○	○	○
	混練トルク測定試験	○	○	○	○

【0055】

【表9】

第3表の2

項目		実施例		
		1 2	1 3	1 4
物 性	熱変形温度 (°C)	8 1	8 2	7 8
	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	1 5	1 3	1 8
	耐光性 (△E)	1 1. 6	1 1. 8	1 1. 2
	燃焼性 (UL-94)	V-0	V-0	V-0
熱 安 定 性	成形機内滞留試験	○	○	○
	混練トルク測定試験	○	○	○

【0056】

【表10】

第3表の3

項目		比 較 例			
		3	4	5	6
物 性	熱変形温度 (°C)	8 2	8 2	7 5	8 5
	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	1 3	2 0	1 7	1 4
	耐光性 (△E)	1 1. 4	1 7. 6	2 3. 1	2 9. 4
	燃焼性 (UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0
熱 安 定 性	成形機内滞留試験	×	△	×	×
	混練トルク測定試験	×	○	○	○

【0057】

【表11】

第3表の4

項目		実施例		
		15	16	17
物性	熱変形温度 (℃)	82	87	82
	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	5	3	5
	耐光性 (ΔE)	12.5	13.7	12.6
	燃焼性 (UL-94)	V-0	V-0	V-0
熱安定性	成形機内滞留試験	○	○	○
	混練トルク測定試験	○	○	○

【0058】

【表12】

第3表の5

項目		実施例		
		18	19	20
物性	熱変形温度 (℃)	82	82	78
	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	5	5	7
	耐光性 (ΔE)	12.9	13.0	12.5
	燃焼性 (UL-94)	V-0	V-0	V-0
熱安定性	成形機内滞留試験	○	○	○
	混練トルク測定試験	○	○	○

【0059】

【表13】

第3表の6

項目		比較例		実施例	比較例
		7	8	21	9
物 性	熱変形温度 (°C)	82	87	210	208
	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	5	3	8	8
	耐光性 (ΔE)	12.5	13.8	7.8	8.2
	燃焼性 (UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0
熱 安 定 性	成形機内滞留試験	×	Δ	○	Δ
	混練トルク測定試験	×	Δ	○	Δ

ここでABS樹脂はダイセル化学社製「セビアンV」を、PBT樹脂は日本ジーイープラスチック社製「パロックス」を、HIPS樹脂は大日本インキ化学社製「GH-7000」を、三酸化アンチモンは日本精鉱社製「ATOX-F」を、ガラス繊維は日東紡社製「チョップドストランド」を夫々使用した。

【0060】

【発明の効果】本発明の難燃性合成樹脂組成物は、成形加工時の熱安定性に優れる為生産性が向上し、然も良好な耐光性を有する為難燃性の要求される電気、電子機器、自動車等の材料として有用である。

【0061】又、本発明の難燃剤は成形加工時にゲル化を起こす事がないので、合成樹脂に対し、優れた成形加工時の熱安定性、及び、耐光性を付与するものである。

【手続補正書】

【提出日】平成4年4月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 合成樹脂と、(B) 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を有する化合物とを含有することを特徴とする難燃性合成樹脂組成物。

【請求項2】 化合物(B)が、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基にハロゲン化水素を付加して得られる化合物(b1)、ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物(b2)及びエピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物(b3)からなる群から選ばれる請求項1記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項3】 化合物(B)が、ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物(b

2)、またはエピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物(b3)である請求項1記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項4】 合成樹脂(A)が熱可塑性樹脂である請求項1記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項5】 合成樹脂(A)がスチレン系樹脂である請求項1記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項6】 化合物(b1)が、ハロゲン化エポキシ樹脂にハロゲン化水素を、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基1個に対し、ハロゲン化水素中のハロゲン原子1~0.5個の割合で反応させてなる化合物である請求項2記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項7】 ハロゲン化水素が、塩化水素及び臭化水素から成る群から選ばれる請求項6記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項8】 化合物(b2)が、ハロゲン化ビスフェノールのフェノール性水酸基1個に対してエピハロヒドリンを該エピハロヒドリンのグリシジル基1.2~0.5個の割合で反応させた化合物である請求項2または3

記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 9】 化合物 (b 3) が、ハロゲン化ビスフェノールのフェノール性水酸基 1 個に対してハロゲン化エポキシ樹脂を該樹脂のエポキシ基 0.95~0.05 個の割合で反応せしめた後、生成物の末端フェノール性水酸基 1 個に対してエピハロヒドリン該エピハロヒドリンのグリシジル基を 1.2~0.5 個の割合で反応せしめたものである請求項 2 または 3 記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 10】 エピハロヒドリンが、エピクロロヒドリンまたはエピプロモヒドリンである請求項 8 または 9 記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 11】 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を有する化合物からなることを特徴とする難燃剤。

【請求項 12】 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を有する化合物が、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基にハロゲン化水素を付加して得られる化合物、ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物及びエピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物からなる群から選ばれる請求項 11 記載の難燃剤。

【請求項 13】 3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を有する化合物が、ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物またはエピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物である請求項 11 記載の難燃剤。

【請求項 14】 ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基にハロゲン化水素を付加して得られる化合物が、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基 1 個に対し、ハロゲン化水素中のハロゲン原子 1~0.5 個の割合で反応させた化合物である請求項 12 記載の難燃剤。

【請求項 15】 ハロゲン化水素が、塩化水素及び臭化水素から成る群から選ばれる請求項 14 記載の難燃剤。

【請求項 16】 ハロゲン化ビスフェノールにエピハロヒドリンを付加して得られる化合物が、ハロゲン化ビスフェノールのフェノール性水酸基 1 個に対してエピハロヒドリンを該エピハロヒドリンのグリシジル基 1.2~0.5 個の割合で反応させてなる化合物である請求項 12 または 13 記載の難燃剤。

【請求項 17】 エピハロヒドリンとハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物が、ハロゲン化ビスフェノールのフェノール性水酸基 1 個に対してハロゲン化エポキシ樹脂を該樹脂のエポキシ基 0.95~0.05 個の割合で反応せしめた後、生成物の末端フェノール性水酸基 1 個に対してエピハロヒドリンを該エピハロヒドリンのグリシジル基 1.2~0.5 個の割合で反応せしめたものである請求

項 12 または 13 記載の難燃剤。

【請求項 18】 エピハロヒドリンが、エピクロロヒドリンまたはエピプロモヒドリンである請求項 16 または 17 記載の難燃剤。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】上記反応で用いられる触媒としては、例えば水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、ジメチルベンジルアミン等の第三級アミン、2-メチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第 4 級アンモニウム塩、エチルトリフェニルホスホニウムイオダイド等のホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類などを使用することができる。これらの中でも熱安定性と反応性に優れる点からエチルトリフェニルホスホニウムイオダイド、テトラホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩が好ましい。触媒の使用量としては、通常ハロゲン化ビスフェノールとエピハロヒドリンとの合計に対し、1~0.01 重量%で使用することが、該付加反応によりエポキシ基が生成するまで反応を進行させることなく、3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を生成できる点から好ましく、中でもその反応時間を短くできる点から 0.5~0.01 重量%である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】ハロゲン化ビスフェノールとハロゲン化エポキシ樹脂と反応させて得られる末端フェノール性水酸基を持つ付加反応生成物とエピハロヒドリンとの反応に用いられる触媒としては、反応②に挙げたものと同様のものが使用できる。触媒の使用量としては、通常ハロゲン化ビスフェノールとエピハロヒドリンとの合計に対し、1~0.01 重量%で使用することが、該付加反応によりエポキシ基が生成するまで反応を進行させることなく、3-ハロゲン化-2-ヒドロキシプロピル基を生成できる点から好ましく、中でもその反応時間を短くできる点から 0.5~0.01 重量%である。これら①~③の方法の中でも特に難燃剤の製造工程を短くできる点から②及び③の方法が好ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】(1) 軟化点試験 (環球式)



J I S K-7234に準拠して測定した。

(2) エポキシ含有量試験

J I S K-7236に準拠して測定したエポキシ当量 (g/eq) の逆数で、eq/g単位で表わした数値とする。

(3) 熱変形温度試験 (荷重 18.6 kg/cm<sup>2</sup>)

A S T M D-648に準拠して測定した。

(4) アイゾット衝撃強度試験 (ノッチ付)

A S T M D-256に準拠して厚さ 1/4 インチの試験片を用いて測定した。

(5) 耐光性試験

サンシャインウェザロメーター (スガ試験機製) で 100 時間試験を行い、試験前後の試験片の外観変化を色差計を用いて測定した。

(6) 燃焼性試験 (U L-94)

アンダーライタース・ラボラトリーズのサブジェクト 94 号の方法に基づき、長さ 5 インチ×巾 1/2 インチ×厚さ 1/8 インチの試験片 5 本を用いて測定した。

(7) 成形機内滞留試験 (熱安定性)

5 オンス射出成形機を用いて、シリンダー温度を A B S 樹脂の場合 230℃、H I P S 樹脂の場合 230℃、P B T 樹脂の場合 270℃に設定し、滞留 20 分経過後に成形を実施し、得られた円板状の成形品 (外径 100 mm φ、厚さ 3 mm) の外観から変色と異物発生の有無を目視で観察し、以下のランクに従って判定した。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】○ - 少し黄色に変色

△ - 褐色に変色 (少し焼け異物の混入有り)

× - 変色大で異物多数発生

(8) 混練トルク測定試験 (熱安定性)

混練トルク測定のためラボプラストミル (東洋精機製) を用いて混練温度を A B S 樹脂の場合 250℃、H I P S 樹脂の場合 250℃、P B T 樹脂の場合 280℃、ミキサー回転数 50 rpm、ペレットサンプル 60 g に設定し、1 時間混練を行い、トルクの経時変化を調べ、以下のランクで判定した。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】実施例 7

T B A 1088.0 g と E C H 362.6 g を温度計、攪拌機の付いた 2 リットルフラスコに入れ、内部を窒素ガスで置換した後、触媒としてテトラフェニルホスフォニウムブロマイド 1.09 g を加えた後、140 ~ 160℃で 5 時間反応させた。反応後、内容物をステンレスパンに流出し、冷却後、粉碎し、淡黄色の難燃剤粉末を得た。このものを難燃剤 G とする。またこの難燃剤の性状値を第 1 表に示す。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】

【表 1】

第 1 表の 1

項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
難燃剤の種類		A	B	C	D
使用量	EP152	720.0	720.0	720.0	720.0
	TBA	223.2	506.0	223.2	223.2
	36%HClaq	117.6	13.4	—	70.6
	47%HBraq	—	—	212.0	—

性 状 値	平均重合度	1.6	30	1.6	1.6
	エポキシ基含有量 ( $\times 10^{-3} \text{eq/g}$ )	0.01	0.01 以下	0.01	0.45
	軟化点 (°C)	116	204	116	115
	臭素含有率 (%)	48	52	54	49.2
	塩素含有率 (%)	4	0.3	—	2.6

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】

【表 2】

第 1 表の 2

項目		実施例 5	実施例 6	実施例 7
難燃剤の種類		E	F	G
使用 量 部	EP152	432.0	576.9	—
	TBA	1088.0	1088.0	1088.0
	ECH	246.1	210.9	362.6
性 状 値	平均重合度	0.90	1.41	0.1
	エポキシ基含有量 ( $\times 10^{-3} \text{eq/g}$ )	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下
	軟化点 (°C)	100	115	65
	臭素含有率 (%)	47.9	48.7	44.7
	塩素含有率 (%)	5.3	4.3	9.2

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】

【表 3】

第1表の3

項目		比較例1	比較例2
難燃剤の種類		H	I
使用量部	EP152	720.0	720.0
	TBA	223.2	160.0
	TBP	—	450.0
	36%HClaq	—	—
性状値	平均重合度	1.46	1.0
	エポキシ基含有量 ( $\times 10^{-3}$ eq/g)	1.23	0.05
	軟化点 (°C)	116	116
	臭素含有率 (%)	50	57
	塩素含有率 (%)	—	—

(第1表中、「EP152」は「EPICLON152」の略である。)

## 実施例 8~21

難燃剤 A~G を第2表に示す組成で配合し、タンブラーミキサーで予備混合した後、30mmφ二軸押出機によりペレット化した難燃性合成樹脂組成物を得た。次いで、5オンス射出成形機により試験片を作成した。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】

【表6】

第2表の3

項目		実施例					
		15	16	17	18	19	20
組成	HIPS樹脂	100	100	100	100	100	100
	難燃剤	A 25	B 25	D 25	E 25	F 25	G 25
	三酸化アンチモン	5	5	5	5	5	5

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】

【表7】

第2表の4

項目		比較例		実施例	比較例
		7	8	21	9
組成重量部	HIPS樹脂	100	100	—	—
	PBT樹脂	—	—	100	100
	難燃剤	$\frac{H}{25}$	$\frac{I}{25}$	B 22	$\frac{I}{22}$
	三酸化アンチモン	5	5	7	7
	ガラス繊維	—	—	54	54